

5101490
10/510490

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/084646 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 53/86** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02958
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. März 2003 (21.03.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 15 605.0 9. April 2002 (09.04.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SCHWEFER, Meinhard** [DE/DE]; Auf'm Ufer 12, 59872 Meschede (DE). **GROVES, Michael** [GB/DE]; Isenberger Weg 12, 45529 Hattingen (DE).
- (74) Anwalt: **ACKERMANN, Joachim**; Postfach 11 13 26, 60048 Frankfurt (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: DENITRIFICATION METHOD

(54) Bezeichnung: ENTSTICKUNGSVERFAHREN

(57) Abstract: Disclosed is a method for reducing the content of NO_x and N₂O in gases, especially in process gases and off gases, comprising the following steps: a) at least one reducing agent containing nitrogen is added to the gas containing NO_x and N₂O in an amount required for at least full reduction of the NO_x; b) a hydrocarbon from carbon monoxide, hydrogen or a mixture of one or several of said gases is added to the gas containing NO_x and N₂O for the reduction the N₂O; and c) the gas mixture is guided into at least one reaction zone with temperatures of up to 450 °C, containing one or several zeolites loaded with iron. The method can especially be used in the production of nitre in off gases from power plants or in gas turbines.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO_x und N₂O in Gasen, insbesondere in Prozessgasen und Abgasen, umfassend die Massnahmen: a) Zugabe mindestens eines Stickstoff enthaltenden Reduktionsmittels zu dem NO_x und N₂O enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des NO_x benötigt wird, b) Zugabe eines Kohlenwasserstoffes, von Kohlenmonoxid, von Wasserstoff oder von einem Gemisch einer oder mehrerer dieser Gase zu dem NO_x und N₂O enthaltenden Gas für die Reduktion des N₂O, und c) Leiten des Gasgemisches in mindestens eine Reaktionszone mit Temperaturen von bis zu 450 °C, die einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält. Das Verfahren lässt sich insbesondere bei der Salpetersäureproduktion, bei Kraftwerksabgasen oder bei Gasturbinen einsetzen.

WO 03/084646 A1

Entstickungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Minderung des Gehaltes von Stickoxiden aus Ab- oder Prozessgasen

Bei vielen Prozessen, wie z. B. Verbrennungsprozessen oder bei der industriellen Herstellung von Salpetersäure resultiert ein mit Stickstoffmonoxid NO , Stickstoffdioxid NO_2 (zusammen bezeichnet als NO_x) sowie Lachgas N_2O beladenes Abgas. Während NO und NO_2 seit langem als Verbindungen mit ökotoxischer Relevanz bekannt sind (Saurer Regen, Smog-Bildung) und weltweit Grenzwerte für deren maximal zulässige Emissionen festgelegt sind, rückt in den letzten Jahren in zunehmenden Masse auch Lachgas in den Focus des Umweltschutzes, da dieses in nicht unerheblichem Masse zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt beiträgt. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen zusammen mit den NO_x -Emissionen zu beseitigen.

Zur separaten Beseitigung von N_2O einerseits und NO_x andererseits bestehen zahlreiche Möglichkeiten, die in zweistufigen Prozessen in geeigneter Weise kombiniert werden können.

Aus der EP-A-393,917 ist bekannt, dass Stickoxide mittels Ammoniak und ausgewählten Zeolith-Katalysatoren, aus Gasen entfernt werden können. Diese Schrift beschreibt allerdings nur die Reduktion von NO_x mittels Ammoniak. Als Zeolithe werden die Typen USY, Beta und ZSM-20 vorgeschlagen, die große Poren und ein spezielles Siliciumdioxid-zu-Aluminiumoxid-Verhältnis aufweisen.

Aus Chem. Commun. 2000, 745-6, ist bekannt, dass N_2O mit Methan in der Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff und in Gegenwart eines eisenbeladenen Zeolithen vom Typ Beta (= BEA) selektiv katalytisch reduziert werden kann.

Die JP-A-09/000,884 offenbart ein Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an N_2O und NO bei dem als Reduktionsmittel Ammoniak, Alkohole und/oder Kohlenwasserstoffe und als Katalysator Zeolithe vom Typ Pentasil oder Mordenit eingesetzt werden.

Ausgehend von diesem Stand der Technik wird durch die vorliegende Erfindung ein einfaches, aber äußerst wirtschaftlich arbeitendes Verfahren bereitgestellt, das bei niedrigen Betriebstemperaturen ausgezeichnete Umsätze sowohl für den NO_x - als auch für den N_2O - Abbau liefert.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bei der Reduktion von N_2O aus NO_x -haltigen Gasen das NO_x auf den Abbau des N_2O einen inhibierenden Effekt ausübt, und dass bei vollständiger Reduktion des NO_x eine verbesserte Reduktion des N_2O erfolgt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO_x und N_2O in Gasen, insbesondere in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend die Maßnahmen:

- a) Zugabe mindestens eines Stickstoff enthaltenden Reduktionsmittels, insbesondere von Ammoniak, zu dem NO_x und N_2O enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des NO_x benötigt wird,
- b) Zugabe eines Kohlenwasserstoffes, von Kohlenmonoxid, von Wasserstoff oder von einem Gemisch mehrerer dieser Gase zu dem NO_x und N_2O enthaltenden Gas für die Reduktion des N_2O , und
- c) Leiten des Gasgemisches in mindestens eine Reaktionszone mit Temperaturen bis zu 450°C , die einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, vorzugsweise mit Eisen beladene Zeolithe enthaltend aus Zwölfringen bestehende Kanäle, insbesondere mit Eisen beladene Zeolithe,

deren sämtliche Kanäle aus Zwölfringen bestehen, ganz besonders bevorzugt mit Eisen beladene Zeolithe vom Typ BEA oder FAU.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das N_2O und NO_x enthaltende Gas zunächst mit Stickstoff enthaltendem Reduktionsmittel und Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff gemischt und anschließend zum Abbau von N_2O und NO_x jeweils durch Reduktion bei einer Temperatur von weniger als $450^\circ C$ über den/die mit Eisen beladenen Zeolithe geleitet.

Nach Merkmal a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel in einer solchen Menge zuzusetzen, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des NO_x benötigt wird. Unter der für die vollständige Reduktion des NO_x notwendigen Menge an Stickstoff enthaltendem Reduktionsmittel wird im Rahmen dieser Beschreibung diejenige Menge an Stickstoff enthaltendem Reduktionsmittel verstanden, die notwendig ist, um den Anteil des NO_x im Gasgemisch bis auf einen Restgehalt von kleiner als 10 ppm, vorzugsweise kleiner als 5 ppm und insbesondere kleiner als 1 ppm zu reduzieren.

Als Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel können beliebige Verbindungen herangezogen werden, solange diese zur Reduktion von NO_x in der Lage sind. Beispiele für derartige Reduktionsmittel sind Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, wie Azane, Hydroxylderivate von Azanen, sowie Amine, Oxime, Carbamate, Harnstoff oder Harnstoffderivate.

Beispiele für Azane sind Hydrazin und ganz besonders Ammoniak.

Beispiele für Hydroxylderivate von Azanen sind Hydroxylamin.

Beispiele für Amine sind primäre aliphatische Amine, wie Methylamin.

Ein Beispiel für Carbamate ist Ammoniumcarbamat.

Beispiele für Harnstoffderivate sind N,N'-substituierte Harnstoffe, wie N,N'-Dimethylharnstoff. Harnstoffe und Harnstoffderivate werden vorzugsweise in Form von wässrigen Lösungen eingesetzt.

Nach Merkmal b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden der Kohlenwasserstoff, das Kohlenmonoxid und/oder der Wasserstoff zur Reduktion des N_2O zugesetzt. Diese Reduktionsmittel sind dabei in einer solchen Menge zuzusetzen, wie zur Reduktion des N_2O benötigt wird. Darunter wird im Rahmen dieser Beschreibung diejenige Menge an Reduktionsmittel verstanden, die notwendig ist, um den Anteil des N_2O im Gasgemisch vollständig oder bis zur gewünschten Endkonzentration zu reduzieren.

Im allgemeinen beträgt die Temperatur in der Reaktionszone 200 bis 450°C, vorzugsweise 250 bis 450°C.

Die Minderung des Gehalts von NO_x und N_2O erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines einzigen Katalysators, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.

Bei Verwendung mehrerer und verschiedener Zeolithkatalysatoren können diese miteinander vermennt sein oder auch nacheinander angeordnet sein. Letztere Anordnung ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn der eingangsseitig angeordnete Zeolith besonders die NO_x -Reduktion mittels Stickstoff enthaltendem Reduktionsmittel katalysiert und/oder der ausgangsseitig angeordnete Zeolith besonders die N_2O -Reduktion katalysiert.

Auf diese Weise kann der NO_x -Gehalt in der ersten Zeolithzone besonders schnell und vollständig reduziert werden, so dass der nachgeordnete Zeolith seine Funktion zur N_2O -Reduktion in vollem Umfang erfüllen kann, da das die N_2O -Reduktion nachteilig beeinflussende NO_x schon vor Eintritt in die zweite Zone vollständig abgebaut wurde.

Als Reduktionsmittel im Sinne der Erfindung werden für das NO_x Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel, insbesondere Ammoniak, und für das N_2O Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder deren Gemische, wie z.B. Synthesegas, eingesetzt.

Die zugesetzte Menge an Reduktionsmittel zur Reduktion des N_2O richtet sich im wesentlichen nach dem gewünschten Abbaugrad des N_2O und nach der Art des verwendeten Reduktionsmittels. Bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen wie z.B. von Methan oder auch von Propan beträgt die benötigte Menge etwa 0,2 – 1 mol Kohlenwasserstoff / 1 mol zu reduzierendes N_2O . Bevorzugt sind Mengen von 0,2 - 0,7 mol Kohlenwasserstoff / 1 mol zu reduzierendes N_2O , insbesondere 0,2 - 0,5 mol Kohlenwasserstoff / 1 mol zu reduzierendes N_2O .

Diese Menge ist sehr gering verglichen mit sonstigen, in der Literatur angegebenen Werten (vgl. z.B. Figur 4 in JP-A-90/00,884). Dass dennoch ein hoher N_2O -Abbau erzielt wird, lässt sich durch die vollständige NO_x -Reduktion erklären, wie erfindungsgemäß gefordert. Dieses ist ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, da insbesondere bei hohen Abbauraten an N_2O die Kosten für das zugesetzte Reduktionsmittel die Ökonomie des Verfahrens empfindlich beeinflussen.

Die Aussagen zu den Mengen der verwendeten Reduktionsmittel gelten selbstverständlich nur für den Fall, dass die Reduktion der abzubauenen Stickoxide keinen sonstigen, beispielsweise kinetischen Hemmnissen unterworfen ist. Derartige Hemmnisse sind dem Fachmann bekannt. So ist beispielsweise für eine gegebene Redoxreaktion immer eine gewisse Mindesttemperatur und Mindestverweilzeit im Reaktorbett erforderlich. So läuft die NO_x -Reduktion mittels NH_3 so schnell ab, dass die kinetischen Hemmnisse der Reaktion auch für hohe Raumgeschwindigkeiten ($>50.000 \text{ h}^{-1}$) schon bei Temperaturen von 200°C überwunden sind, während die N_2O -Reduktion, z.B. bei der Verwendung von Methan, erst bei deutlich höheren Temperaturen ($> 300^\circ\text{C}$) und kleineren Raumgeschwindigkeiten (ca. 10.000 h^{-1}) vollständig abläuft.

Die Temperatur des erfindungsgemäßen Verfahrens ist aber auch noch oben limitiert. So bewirken zu hohe Temperaturen ($> 450^{\circ}\text{C}$) eine partielle Oxidation der zugesetzten Reduktionsmittels mit im Abgas vorhandenem Sauerstoff, so dass diese nicht mehr zur Reduktion des NO_x und N_2O zur Verfügung stehen. Dies gilt insbesondere für das zugesetzte Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel. Die NO_x -Reduktion ist dann nicht mehr vollständig, was zur Folge hat, dass auch die N_2O -Reduktion gehemmt wird.

Besonders bevorzugt als Reduktionsmittel für N_2O werden gesättigte Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische, wie Methan, Ethan, Propan, Butan, Synthesegas oder LPG.

Ganz besonders bevorzugt wird Methan. Dieses wird insbesondere in Kombination mit eisenbeladenem Zeolith vom Typ BEA eingesetzt.

Die zugesetzte Menge an Stickstoff enthaltendem Reduktionsmittel muß dabei so ausgewählt werden, wie zur vollständigen Reduktion von NO_x erforderlich ist. Im Falle von Ammoniak beträgt die stöchiometrisch notwendige Menge für einen vollständigen Abbau des NO_x 1,33 (8/6) molare Anteile an Ammoniak, bezogen auf einen molaren Anteil an NO_x . Es hat sich herausgestellt, dass bei steigendem Druck bzw. bei sinkenden Reaktionstemperaturen die für einen vollständigen Abbau des NO_x erforderliche Menge an Ammoniak von den oben erwähnten 1,33 molaren Anteilen auf 0,9 molare Anteile sinkt. Gegebenenfalls wird ein geringer Anteil von Ammoniak auch bei der N_2O Reduktion verbraucht, so dass unter Umständen für die vollständige NO_x Reduktion eine entsprechend größere Menge an Ammoniak einzusetzen ist, beispielsweise bis zu 1,5 molare Anteile an Ammoniak, bezogen auf einen molaren Anteil an NO_x .

Als Katalysatoren finden die oben definierten eisenbeladene Zeolithe oder Mischungen von eisenbeladenen Zeolithen Verwendung.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass mit derartigen Katalysatoren bei vollständiger NO_x Reduktion eine sehr effiziente N_2O Reduktion vorgenommen werden kann.

Unter den vorliegenden Verfahrensbedingungen wirkt das Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel hauptsächlich als Reduktionsmittel für NO_x und die Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff reduzieren praktisch selektiv das im Gas enthaltene N_2O .

Die Ausführung der Reaktionszone ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar. Sie kann beispielsweise in einem Röhrenreaktor oder Radialkorbreaktor angeordnet sein. Auch die Art der Einbringung der gasförmigen Reduktionsmittel in den zu behandelnden Gasstrom ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar, solange dieses in Stromrichtung vor der Reaktionszone erfolgt. Sie kann zum Beispiel in der Eintrittsleitung vor dem Behälter für das Katalysatorbett oder unmittelbar vor dem Bett erfolgen. Die Reduktionsmittel können in Form von Gase oder auch in Form einer Flüssigkeit bzw. wässrigen Lösung eingebracht werden, die im zu behandelnden Gasstrom verdampft.

Die Reihenfolge der Zugabe der Reduktionsmittel für NO_x bzw. für N_2O kann beliebig gewählt werden. So kann die Reihenfolge der Schritte a) und b) vertauscht werden oder beide Typen von Reduktionsmitteln können in einem Schritt zugeführt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt und können an sich bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel, enthalten.

In den Katalysator integriert oder nachgeschaltet oder sonstwie verbunden kann ein Katalysator oder eine Katalysatorkomponente zur Oxidation von eventuell nicht umgesetztem oder von partiell oxidiertem Stoff aus der Gruppe, die von einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise CH_4 , oder C_3H_8 , sowie CO und H_2 gebildet wird, sein.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren basieren vorzugsweise auf Zeolithen, in die durch einen Festkörper-Ionenaustausch Eisen eingebracht wurde. Üblicherweise geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen und den entsprechenden Eisensalzen (z.B. $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Auf diese Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die erhaltenen Katalysatorpulver werden anschließend in einem Kammerofen an der Luft bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 600°C kalzinieren. Nach dem Kalzinieren werden die eisenhaltigen Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen getrocknet. Abschließend werden die so erhaltenen eisenhaltigen Zeolithe mit den geeigneten Bindemitteln versetzt und gemischt und beispielsweise zu zylindrischen Katalysatorkörpern extrudiert. Als Bindemittel eignen sich alle üblicherweise verwendeten Binder, die gebräuchlichsten sind hierbei Aluminiumsilikate wie z.B. Kaolin.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die verwendbaren Zeolithe mit Eisen beladen. Der Eisengehalt kann dabei bezogen auf die Masse an Zeolith bis zu 25% betragen, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 10% (Eisen berechnet als Fe_2O_3).

Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur dieser Zeolithe werden im Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4th revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Zeolithe sind vom FAU-Typ und insbesondere vom BEA-Typ.

Das mit Stickstoffoxiden beladene Gas wird üblicherweise mit einer Raumgeschwindigkeit von 200 bis 200.000 h^{-1} , vorzugsweise 5.000 bis 100.000 h^{-1} , bezogen auf das Katalysatorvolumen, über den Katalysator geleitet.

Unter dem Begriff Raumgeschwindigkeit ist dabei der Quotient aus Volumenanteilen Gasgemisch pro Stunde bezogen auf einen Volumenanteil Katalysator zu verstehen.

Die Raumgeschwindigkeit kann somit über die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und/oder über die Katalysatormenge eingestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 25 bar durchgeführt, wobei ein höherer Betriebsdruck den Verbrauch an Reduktionsmittel, die Nebenproduktbildung und den Schlupf verringert.

Die Einspeisung des Reduktionsmittels in das zu behandelnde Gas erfolgt durch eine geeignete Vorrichtung, wie z.B. einem entsprechenden Druckventil oder entsprechend ausgestalteten Düsen.

Der Wassergehalt des Reaktionsgases liegt vorzugsweise im Bereich von <25 Vol.%, insbesondere im Bereich <15 Vol.%.

Im allgemeinen wird eine relativ niedrige Wasserkonzentration bevorzugt, da höhere Wassergehalte höhere Betriebstemperaturen erforderlich machen würden. Diese könnte je nach eingesetztem Zeolithtyp und Betriebsdauer die hydrothermalen Stabilitätsgrenzen des Katalysators überschreiten und ist somit dem jeweils gewählten Einzelfall anzupassen.

Auch die Anwesenheit von CO₂ sowie von anderen desaktivierenden Bestandteilen des Reaktionsgases, die dem Fachmann bekannt sind, sollten nach Möglichkeit minimiert werden, da sich diese negativ auf den N₂O- und NO_x-Abbau auswirken würden.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet auch in Gegenwart von O₂, da die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren entsprechende Selektivitäten aufweisen, die bei Temperaturen <450°C eine Reaktion des gasförmigen Reduktionsmittels, wie NH₃, mit O₂ unterdrücken.

All diese Einflußfaktoren, sowie die gewählte Katalysatorbelastung d.h. Raumgeschwindigkeit sind bei der Wahl der geeigneten Betriebstemperatur der Reaktionszone zu berücksichtigen.

Die mit dem vorliegenden Verfahren bei niedrigen Betriebstemperaturen erzielbaren Umsätze für N_2O und NO_x liegen für NO_x bei nahezu 100 % und für N_2O vorzugsweise bei > 70%, insbesondere bei > 80%. Das Verfahren ist damit hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit, d.h. der erzielbaren Umsatzgrade des N_2O und NO_x Abbaus, sowie hinsichtlich der Betriebs- und Investitionskosten dem Stand der Technik überlegen.

Infolge der nahezu vollständigen NO_x -Reduktion wird auch ein besonders hoher Abbaugrad an N_2O erreicht und es wird ein überraschend geringer Verbrauch des Reduktionsmittels für N_2O erreicht, was ein Vorteil der Erfindung ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders bei der Salpetersäureproduktion, bei Kraftwerksabgasen oder bei Gasturbinen zum Einsatz kommen. In diesen Prozessen fallen stickoxidhaltige Prozeß- und Abgase an, die mit Hilfe des hier aufgezeigten Verfahrens kostengünstig entstickt werden können.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird einem Stickoxide enthaltenden Gas ein Gemisch aus CH_4 und NH_3 zugemischt und beides wird zusammen in einen Reaktor, welcher einen eisenbeladenen Zeolith vom Typ BEA enthält, geleitet und dort entstickt. Das gereinigte Abgas wird in die Atmosphäre geleitet. Anstelle der vorherigen Mischung von Methan und Ammoniak können die Gase dem Stickoxide enthaltenden Gas vor dem Eintritt in den Reaktor auch getrennt zugeführt werden.

Beispiele

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden in einem Laboraufbau realisiert und veranschaulichen die Erfindung.

Als Katalysator wurde ein mit Eisen beladener Zeolith-Katalysator vom Typ BEA verwendet, welcher als Granulat mit einer Korngröße von 0,7 –1,4 mm eingesetzt wurde.

Als Vorrichtung zur Minderung des N_2O -Gehaltes kam in den nachstehenden Beispielen ein Rohrreaktor zum Einsatz, welcher mit einer solchen Menge an obigem Katalysator befüllt war, dass bezogen auf den eintretenden Gasstrom ein Raumgeschwindigkeit von 10.000 h^{-1} resultierte. Die Temperatur des Gases am Eintritt des Reaktors wurde durch Beheizung auf 340°C eingestellt. Die Analyse des in die Vorrichtung ein- und austretenden Gasstroms erfolgte mit Hilfe eines FTIR-Gasanalysators.

Die Zusammensetzung des zu behandelnden Gasgemisches betrug:

1500 ppm N_2O ; 600 ppm NO_x , 2,5 %vol O_2 , 0,4% H_2O in N_2 .

Vor Eintritt des Gasstromes in das Katalysatorbett erfolgte die Zugabe von Ammoniak und Methan bzw. Propan.

In Abhängigkeit der zugesetzten Mengen an Reduktionsmitteln wurden am Reaktorausstritt folgende Restkonzentrationen an N_2O und NO_x erhalten:

Beispiel	Zugesetzte Menge an NH_3	Zugesetzte Menge an CH_4	Zugesetzte Menge an C_3H_8	N_2O -Restkonzentration	NO_x -Restkonzentration
1	700 ppm	450 ppm	-	897 ppm	16 ppm
2	800 ppm	450 ppm	-	25 ppm	0 ppm
3	500 ppm	-	500 ppm	425 ppm	26 ppm
4	600 ppm	-	500 ppm	129 ppm	2 ppm

Wie obiger Tabelle zu entnehmen ist, wurde dann ein hoher N_2O -Abbau erzielt, wenn die NO_x -Reduktion mittels NH_3 -Zugabe vollständig ist, wie dies in den

Beispielen 2 und 4 der Fall ist. Selbst geringe NO_x -Restkonzentrationen, wie in Beispielen 1 und 3 gezeigt, inhibieren noch den N_2O -Abbau.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden damit hohe Abbauraten für N_2O und NO_x bei niedriger Temperatur erreicht. Die Erfindung ist damit dem Stand der Technik, wie in JP-A-90/00,884 offenbart, deutlich überlegen. Angegeben werden hier N_2O - Abbauleistungen von nur ca. 60-80% bei einer deutlich höheren Temperatur von 450°C .

Patentansprüche

1. Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO_x und N_2O in Gasen, insbesondere in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend die Maßnahmen:
 - a) Zugabe mindestens eines Stickstoff enthaltenden Reduktionsmittels zu dem NO_x und N_2O enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des NO_x benötigt wird,
 - b) Zugabe eines Kohlenwasserstoffes, von Kohlenmonoxid, von Wasserstoff oder von einem Gemisch einer oder mehrerer dieser Gase zu dem NO_x und N_2O enthaltenden Gas für die Reduktion des N_2O , und
 - c) Leiten des Gasgemisches in mindestens eine Reaktionszone mit Temperaturen bis zu 450°C , die einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel Ammoniak ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Reaktionszone einen mit Eisen beladenen Zeolith enthält, der aus Zwölfringen bestehende Kanäle aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sämtliche Kanäle des mit Eisen beladenen Zeolith aus Zwölfringen bestehen.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der mit Eisen beladene Zeolith vom Typ BEA oder FAU ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel Ammoniak ist und dass als Reduktionsmittel für N_2O Ethan, Propan, Butan, Synthesegas oder LPG und insbesondere Methan eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als mit Eisen beladener Zeolith ein mit Eisen beladener Zeolith vom Typ BEA eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/02958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30 May 1997 (1997-05-30) & JP 09 000884 A (BABCOCK HITACHI KK), 7 January 1997 (1997-01-07) cited in the application abstract -& DATABASE WPI Week 199711 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-113390 XP002242664 & JP 09 000884 A, 7 January 1997 (1997-01-07) abstract --- -/--	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2003

Date of mailing of the international search report

23/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gruber, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/02958

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 49954 A (CENTI GABRIELE ;STICHTING ENERGIE (NL); BOS ARIEJAN (NL); RAK ZBIG) 7 October 1999 (1999-10-07) page 9, line 30 -page 10, line 2; table 7 -----	1,2,6
P,X	WO 02 087733 A (SCHWEFER MEINHARD ;KRUPP UHDE GMBH (DE); MOTZ JOACHIM (DE); SIEFER) 7 November 2002 (2002-11-07) page 5, line 1-4; claims -----	1,2,6
A	KOEGEL M ET AL: "SIMULTANEOUS CATALYTIC REMOVAL OF NO AND N2O USING FE-MFI" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 182, 1999, pages 470-478, XP000996158 ISSN: 0021-9517 the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 03/02958

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 09000884	A	07-01-1997	NONE	
WO 9949954	A	07-10-1999	NL 1008746 C2	01-10-1999
			AU 3173299 A	18-10-1999
			BG 104805 A	31-08-2001
			EP 1069937 A1	24-01-2001
			WO 9949954 A1	07-10-1999
			NO 20004839 A	28-11-2000
			PL 343110 A1	30-07-2001
WO 02087733	A	07-11-2002	DE 10112444 A1	02-10-2002
			WO 02087733 A1	07-11-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patent-Symbole

PCT/EP 03/02958

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D53/86

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30. Mai 1997 (1997-05-30) & JP 09 000884 A (BABCOCK HITACHI KK), 7. Januar 1997 (1997-01-07) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -& DATABASE WPI Week 199711 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-113390 XP002242664 & JP 09 000884 A, 7. Januar 1997 (1997-01-07) Zusammenfassung --- -/--	1-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

27. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gruber, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patenzahlen
PCT/EP 03/02958

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 49954 A (CENTI GABRIELE ;STICHTING ENERGIE (NL); BOS ARIEJAN (NL); RAK ZBIG) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) Seite 9, Zeile 30 -Seite 10, Zeile 2; Tabelle 7 ---	1,2,6
P,X	WO 02 087733 A (SCHWEFER MEINHARD ;KRUPP UHDE GMBH (DE); MOTZ JOACHIM (DE); SIEFER) 7. November 2002 (2002-11-07) Seite 5, Zeile 1-4; Ansprüche ---	1,2,6
A	KOEGEL M ET AL: "SIMULTANEOUS CATALYTIC REMOVAL OF NO AND N2O USING FE-MFI" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, Bd. 182, 1999, Seiten 470-478, XP000996158 ISSN: 0021-9517 das ganze Dokument -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu derselben Patentfamilie gehören

Internationales Einheitszeichen

PCT/EP 03/02958

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 09000884	A	07-01-1997	KEINE
WO 9949954	A	07-10-1999	NL 1008746 C2 01-10-1999
		AU 3173299 A 18-10-1999	
		BG 104805 A 31-08-2001	
		EP 1069937 A1 24-01-2001	
		WO 9949954 A1 07-10-1999	
		NO 20004839 A 28-11-2000	
		PL 343110 A1 30-07-2001	
WO 02087733	A	07-11-2002	DE 10112444 A1 02-10-2002
		WO 02087733 A1 07-11-2002	